

METHOD FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE AND RELATED COMPOUNDS IN TWO SERIAL REACTION ZONES

Publication number: WO0248129

Publication date: 2002-06-20

Inventor: BORCHERT HOLGER (DE); SCHLITTER STEPHAN (DE); FISCHER ROLF-HARTMUTH (DE); ROESCH MARKUS (DE); STEIN FRANK (DE); RAHN RALF-THOMAS (DE); WECK ALEXANDER (DE); KAIBEL GERD (DE)

Applicant: BASF AG (DE); BORCHERT HOLGER (DE); SCHLITTER STEPHAN (DE); FISCHER ROLF-HARTMUTH (DE); ROESCH MARKUS (DE); STEIN FRANK (DE); RAHN RALF-THOMAS (DE); WECK ALEXANDER (DE); KAIBEL GERD (DE)

Classification:






- international: **C07B61/00; C07D307/08; C07D307/33; C07B61/00; C07D307/00;** (IPC1-7): C07D307/08

- European: C07D307/08

Application number: WO2001EP14393 20011207

Priority number(s): DE20001061557 20001211

Also published as:

 US6831182 (B2)
 US2004034240 (A1)
 EP1349844 (A0)
 DE10061557 (A1)
 CN1479732 (A)

[more >>](#)

Cited documents:

 US5072009
 WO9935136
 US5149836

[Report a data error here](#)

Abstract of **WO0248129**

The invention relates to a method for the gas phase hydrogenation of C4 dicarboxylic acids and/or derivatives thereof to give optionally substituted gamma -butyrolactone and/or tetrahydrofuran on a catalyst, based on copper oxide, comprising a first reaction zone, in which the C4 dicarboxylic acid and/or derivatives thereof react to give a mixture mainly containing optionally substituted gamma -butyrolactone and a second zone connected thereto in which the optionally substituted gamma -butyrolactone contained in the mixture from the first hydrogenation stage is reacted to give optionally substituted tetrahydrofuran at a temperature which is lower than the temperature in the first hydrogenation step.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/48129 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 307/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14393

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. Dezember 2001 (07.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 61 557.0 11. Dezember 2000 (11.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORCHERT, Holger [DE/DE]; Margreiderstrasse 14, 67278 Bockenheim (DE). SCHLITTER, Stephan [DE/DE]; Mainstrasse 2, 67117 Limburgerhof (DE). FISCHER, Rolf-Hartmuth [DE/DE]; Bergstrasse 98, 69121 Heidelberg (DE). RÖSCH, Markus [DE/DE]; Friedrich-Ebert Strasse 115 a, 55276 Oppenheim (DE). STEIN, Frank [DE/DE];

Eduard-Jost-Strasse 12, 67098 Bad Dürkheim (DE). RAHN, Ralf-Thomas [DE/DE]; Cannabichstrasse 8, 68167 Mannheim (DE). WECK, Alexander [DE/DE]; Buttstädterstrasse 9, 67251 Freinsheim (DE). KAIBEL, Gerd [DE/DE]; Robert-Bosch-Strasse 4, 68623 Lampertheim (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

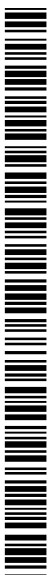
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE AND RELATED COMPOUNDS IN TWO SERIAL REACTION ZONES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON MALEINSÄUREANHYDRID UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN IN ZWEI HINTEREINANDERGESCHALTETEN REAKTIONSZONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the gas phase hydrogenation of C<sub>4</sub> dicarboxylic acids and/or derivatives thereof to give optionally substituted  $\gamma$ -butyrolactone and/or tetrahydrofuran on a catalyst, based on copper oxide, comprising a first reaction zone, in which the C<sub>4</sub> dicarboxylic acid and/or derivatives thereof react to give a mixture mainly containing optionally substituted  $\gamma$ -butyrolactone and a second zone connected thereto in which the optionally substituted  $\gamma$ -butyrolactone contained in the mixture from the first hydrogenation stage is reacted to give optionally substituted tetrahydrofuran at a temperature which is lower than the temperature in the first hydrogenation step.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren der Gasphasenhydrierung von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate zu gegebenenfalls substituiertem  $\gamma$ -Butyrolacton und/oder Tetrahydrofuran an einem Katalysator auf Cu-Oxid-Basis, umfassend eine erste Reaktionszone, in der die C<sub>4</sub>-Dicarbonsäure und/oder deren Derivate zu einem hauptsächlich gegebenenfalls substituiertes  $\gamma$ -Butyrolacton enthaltenden Gemisch umgesetzt wird, und eine sich daran anschließende zweite Reaktionszone, in der das im Gemisch aus der ersten Hydrierstufe befindliche gegebenenfalls substituierte  $\gamma$ -Butyrolacton bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Temperatur in der ersten Hydrierstufe, zu gegebenenfalls substituiertem Tetrahydrofuran umgesetzt wird.



WO 02/48129 A1

---

**Verfahren zur Hydrierung von Maleinsäureanhydrid und verwandten Verbindungen  
in zwei hintereinandergeschalteten Reaktionszonen**

---

5

Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls alkylsubstituiertem  $\gamma$ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung in der Gasphase von Substraten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäure und Bernsteinsäure und Derivaten dieser Säuren. Darunter werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ester und Anhydride verstanden, wobei diese, ebenso wie die Säuren, einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen können. Mit dem Verfahren können hohe Ausbeuten erzielt werden und das Verhältnis der beiden Produkte zueinander mit hoher Variabilität eingestellt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren wird in zwei hintereinandergeschalteten Reaktionszonen durchgeführt.

Die Herstellung von  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) und Tetrahydrofuran (THF) durch Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid (MSA) ist eine seit vielen Jahren bekannte Reaktion. Zur Durchführung dieser katalytischen Reaktion sind in der Literatur zahlreiche Katalysatorsysteme beschrieben. Diese sind zum großen Teil häufig Cr-haltig. Je nach Zusammensetzung des Katalysators und den gewählten Reaktionsparametern werden mit derartigen Katalysatoren unterschiedliche Produktverteilungen erreicht.

Mögliche weitere Edukte zur Herstellung von GBL und THF sind neben MSA die Maleinsäure selbst, Bernsteinsäure und deren Anhydrid sowie Ester dieser Säuren. Sollen GBL und THF hergestellt werden, die Alkylsubstituenten aufweisen, so bietet es sich an, von den vorstehend genannten Säuren, Estern und Anhydriden auch die entsprechend alkylsubstituierten Spezies zu verwenden.

30

In der US 3,065,243 ist ein Verfahren offenbart, bei dem Kupferchromit als Katalysator dient. Laut Beschreibung und Beispielen entstehen bei dieser Reaktionsführung noch beträchtliche Mengen an Bernsteinsäureanhydrid (BSA), das im Kreis gefahren werden muß. Wie bekannt ist, treten dabei häufig verfahrenstechnische Probleme aufgrund der Kristallisation des BSA oder auch daraus entstehender Bernsteinsäure mit anschließender Verstopfung von Rohrleitungen auf.

35

Die Offenbarung von weiteren Kupferchromit-Katalysatoren zur Hydrierung von MSA finden sich zum Beispiel in den Druckschriften US 3,580,930, US 4,006,165, der EP-A 638 565 sowie der WO 99/38856. Laut Offenbarung lassen sich mit den dort beschriebenen Katalysatoren hohe Ausbeuten an GBL erzielen. THF wird jeweils nur in  
5 Spuren gebildet. Oftmals ist es jedoch so, daß höhere Mengen an THF aus mehreren Gründen erwünscht sind.

Ein Verfahren, das dies gestattet, wird in der US 5,072,009 offenbart. Die gemäß diesem Patent verwendeten Katalysatoren entsprechen der allgemeinen Formel  $\text{Cu}_1\text{Zn}_b\text{Al}_c\text{M}_d\text{O}_x$ , in  
10 der M mindestens ein Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Gruppen IIA und IIIA, VA, VIII, Ag, Au, den Gruppen IIIB bis VIIB sowie Lanthaniden und Aktinoiden des Periodensystems der Elemente; b ist eine Zahl zwischen 0,001 und 500, c eine Zahl zwischen 0,001 und 500 und d eine Zahl von 0 bis < 200 und x entspricht  
15 der Anzahl an Sauerstoffatomen, die nach den Valenzkriterien notwendig sind. Obwohl ausgesagt wird, daß die Katalysatoren entsprechend dieser Patentschrift kein Chrom enthalten müssen, werden in allen Beispielen chromhaltige Katalysatoren beschrieben. Nach diesen Beispielen wird eine maximale THF-Ausbeute von 96% erhalten, die Hydrierung wird bei Drücken von 20 bis 40 bar durchgeführt.

20 Prinzipiell nachteilig an allen oben beschriebenen Katalysatorsystemen ist die Anwesenheit von Chromoxid, dessen Verwendung aufgrund der akuten Toxizität vermieden werden sollte. Auch derartige Cr-freie Katalysatorsysteme zur Herstellung von GBL durch Hydrierung von MSA sind im Stand der Technik beschrieben. Beispiele für derartige Katalysatorsysteme finden sich in den Druckschriften WO 99/35139 (Cu-Zn-  
25 Oxid), WO 95/22539 (Cu-Zn-Zr) sowie der US 5,122,495 (Cu-Zn-Al-Oxid). Alle diese Katalysatorsysteme ermöglichen hohe Ausbeuten an GBL, bis zu 98%, dabei wird die Bildung von THF jedoch nicht oder nur in Spuren beobachtet. Zwar läßt sich dessen Bildung, wie bekannt ist, durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder längere Verweilzeiten im Reaktor begünstigen, gleichzeitig steigt jedoch auch der Anteil  
30 unerwünschter Nebenprodukte, beispielsweise Butanol, Butan, Ethanol oder Ethan.

Ein ausschließlich aus Cu- und Al-Oxiden aufgebauter Katalysator für die MSA-Gasphasenhydrierung zu GBL wird in der WO 97/24346 offenbart. Auch hier finden sich die gleichen Nachteile wie bei den im vorstehenden Absatz beschriebenen Druckschriften,  
35 nämlich nur untergeordnete bzw. spurenweise Bildung von THF.

Die Verwendung eines Katalysators mit prinzipiell gleicher Zusammensetzung wie in der WO 97/24346 beschrieben, nämlich basierend auf Cu-Al-Oxiden, wird auch in der JP 2 233 631 offenbart. Das Ziel dieser Erfindung liegt dabei darin, die Hydrierung von MSA so durchzuführen, daß als Hauptprodukte THF und 1,4-Butandiol neben nur geringen oder gar keinen Mengen GBL entstehen. Dieses wird dann durch die Verwendung der auf gemischten Cu-Al-Oxiden basierenden Katalysatoren sowie durch Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen erreicht. Typische, mit diesem Verfahren erhaltene Mischungen enthalten ca. 15 bis 20 Mol-% 1,4-Butandiol und 60 bis 80 Mol-% THF, wobei die Menge an THF sogar entsprechend einem Beispiel auf über 99 Mol-% gesteigert werden kann. Dies wird dadurch erreicht, daß GBL als Lösungsmittel eingesetzt wird, und zwar in einem mehrfachen Überschuß. Wird dagegen ohne Lösungsmittel gearbeitet, sinken die Ausbeuten beträchtlich auf Werte von 75 %.

Die EP-A 0 404 408 dagegen offenbart einen Katalysator für die MSA-Hydrierung, dessen Aufbau prinzipiell anders ist als derjenige der Katalysatoren in den vorstehend genannten Referenzen. Das katalytisch aktive Material entspricht dabei im wesentlichen dem Material, das in der oben zitierten US 5,072,009 offenbart ist. Das Material wird dann auf einem im wesentlichen inerten, mindestens teilweise porösen, eine äußere Oberfläche aufweisenden Träger aufgetragen. Das katalytisch aktive Material haftet an der äußeren Oberfläche des Trägers. Im Gegensatz zu dem entsprechenden, nicht auf einem Träger angebrachten Katalysator, der als Hauptprodukt THF liefert, entsteht hierbei GBL als bevorzugtes Produkt. Auch hierbei enthalten sämtliche in den Beispielen verwendeten Katalysatoren Cr. Nachteilig ist hierbei auch die große Menge an gebildetem BSA.

Alle die in den vorstehend genannten Druckschriften beschriebenen Katalysatortypen weisen den Nachteil auf, daß sie noch eine große Menge an unerwünschtem Nebenprodukt liefern bzw. nur für die Herstellung eines der prinzipiell erwünschten Hauptprodukte THF und GBL einsetzbar sind. Häufig enthalten die Katalysatoren auch Cr.

Ein zweistufiges Verfahren zur Hydrierung von MSA ist in der Patentschrift US, 5,149,836 beschrieben. Mit diesem Verfahren können GBL und THF mit einem einstellbaren Selektivitätsverhältnis von 15 bis 92% GBL bzw. 7 bis 83% THF produziert werden. Das Verfahren umfaßt eine erste Stufe, in der MSA an einem ersten Katalysatorbett aus 30 bis 65 Gew.-% CuO, 18 bis 50 Gew.-% ZnO und 8 bis 22 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einem überwiegend GBL enthaltenden Gasgemisch hydriert wird. An einem zweiten Katalysatorbett, bestehend aus 10 bis 50 Gew.-% CuO, 30 bis 65 Gew.-% ZnO und 3 bis 20 Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird das in der ersten Stufe erhaltende GBL zu THF hydriert. Die

Temperaturen der ersten Hydrierung liegen zwischen 200 und 400°C, die der zweiten zwischen 200 bis 350°C, vorzugsweise 250 bis 280°C. Nach den Beispielen liegt die Reaktionstemperatur in der ersten Stufe bei Werten von 245 bis 275°C, die der zweiten Stufe bei Werten von 250 bis 280°C. Bei einer Temperatur von 250°C wird dabei in der  
5 zweiten Hydrierstufe hauptsächlich Butandiol gebildet, wogegen bei 280°C hauptsächlich THF entsteht.

In WO 99/35136 wird ein weiteres Verfahren zur Herstellung von THF und GBL in wechselnden relativen Mengenverhältnissen beschrieben. Als Edukte dienen Maleinsäure-  
10 oder Bernsteinsäureanhydrid oder Fumarsäureester. Diese werden in einer ersten Stufe an einem kupferbasierenden Heterogenkatalysator mit Wasserstoff umgesetzt, vorzugsweise werden Kupfer-Zinkoxid- oder stabilisierte Kupferchromit-Katalysatoren eingesetzt. In einer zweiten Reaktionsstufe kommt ein saures Silicium-Aluminiumoxid zum Einsatz. Nachteilig an diesem Verfahren ist neben der Verwendung von zwei völlig  
15 unterschiedlichen Katalysatoren auch die nur eingeschränkte Flexibilität bezüglich des Produktmixes, da das Verhältnis GBL : THF nur im Bereich von 70 : 30 bis 40 : 60 variiert werden kann.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren der Gasphasenhydrierung  
20 von Maleinsäure und/oder Bernsteinsäure und/oder den oben erwähnten Derivaten zur Verfügung zu stellen, mit dem gegebenenfalls substituiertes GBL und/oder THF herstellbar ist und das es gestattet, diese beiden Produkte in stark variierenden relativen Mengenverhältnissen zueinander und in hohen Ausbeuten herzustellen.

25 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der Gasphasenhydrierung von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten zu gegebenenfalls substituiertem  $\gamma$ -Butyrolacton und/oder Tetrahydrofuran an einem Katalysator auf Cu-Oxid-Basis, umfassend eine erste Hydrierstufe, in der die C<sub>4</sub>-Dicarbonsäure oder deren Derivat zu einem gegebenenfalls substituiertes  $\gamma$ -Butyrolacton als Hauptprodukt enthaltenden Gemisch umgesetzt wird, und  
30 eine sich daran anschließende zweite Hydrierstufe, in der das im Gemisch aus der ersten Hydrierstufe befindliche, gegebenenfalls substituierte  $\gamma$ -Butyrolacton bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Temperatur in der ersten Hydrierstufe, zu gegebenenfalls substituiertem Tetrahydrofuran umgesetzt wird.

35 Unter dem Begriff C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und deren Derivate werden im Bezug auf die vorliegende Anmeldung verstanden Maleinsäure und Bernsteinsäure, die gegebenenfalls einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsubstituenten aufweisen sowie die Anhydride und Ester

dieser gegebenenfalls alkylsubstituierten Säuren. Ein Beispiel einer solchen Säure ist Citraconsäure. Vorzugsweise wird MSA eingesetzt.

Es wurde überraschend gefunden, daß durch den Einsatz der Cr-freien Hydrierkatalysatoren, die hintereinandergeschaltet sind, sowie das Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen das Produktverhältnis von GBL : THF in weiten Grenzen variiert werden kann.

In beiden Reaktionszonen wird dabei ein Cr-freier Katalysator auf der Basis von Cu-Oxid verwendet. Dieses ist in Mengen von 5 bis 100 Gew.-% vorhanden. Der Katalysator kann weiterhin ein oder mehrere Metalle oder eine Verbindung davon, vorzugsweise ein Oxid, aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppe IIIA bis VIIIA sowie den Gruppen IA und IIA, in Mengen von 0 bis 95 Gew.-% aufweisen. Die Katalysatoren, die in den beiden Reaktionszonen verwendet werden, können dabei identisch sein oder unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Welche dieser beiden Ausführungsformen gewählt wird, richtet sich beispielsweise nach der gewünschten Produktzusammensetzung.

Die Gruppe des Periodensystems der Elemente werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung nach der alten IUPAC-Nomenklatur bezeichnet.

Die in der ersten Hydrierstufe verwendeten Katalysatoren enthalten vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-% CuO, 0 bis 80 Gew.-% ZnO und 0 bis 95 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, insbesondere 20 bis 80 Gew.-% CuO, 10 bis 40 Gew.-% ZnO und 5 bis 60 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die in der zweiten Hydrierstufe benutzen Katalysatoren enthalten vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% CuO, 0 bis 80 Gew.-% ZnO und 0 bis 60 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% CuO, 0 bis 60 Gew.-% ZnO und 10 bis 50 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Das gemischte, erfindungsgemäß verwendete Oxid kann auch die jeweiligen Metalle in elementarer Form enthalten. Diese entstehen insbesondere unter einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre. Generell wird der Katalysator vor dem Einsatz in die Reaktion einer Aktivierung, im allgemeinen einer Wasserstoffvorbehandlung, unterzogen. Dadurch wird die aktive Katalysatorspezies hergestellt. Dies geschieht durch ein teilweises Reduzieren der in der Katalysatormischung vorhandenen Oxide zum elementaren Metall, das in der erfindungsgemäßen katalytischen Reaktion aktiv ist.

Vorzugsweise wird in der ersten Hydrierstufe eine Temperatur von  $\geq 200^{\circ}\text{C}$ , insbesondere 230 bis  $300^{\circ}\text{C}$ , eingehalten. Als Primärprodukt dieser ersten Hydrierung entsteht gegebenenfalls substituiertes Bernsteinsäureanhydrid (BSA), das dann weiter zu gegebenenfalls substituiertem GBL hydriert wird. Bei zu niedriger Temperatur ist daher  
5 eine Desaktivierung des Katalysators durch Belegung mit schwerflüchtigem BSA zu beobachten, wenn die Hydrierreaktion unterhalb von  $200^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.

Die Reaktion wird so durchgeführt, daß in der ersten Reaktionszone das Eduktgemisch mit Wasserstoff zu einem Produktgemisch umgesetzt wird, das überwiegend gegebenenfalls  
10 substituiertes GBL enthält. Hierfür wird das Eduktgemisch verdampft und mit einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom durch den Reaktor geleitet. Dabei wird versucht, den Wasserstoffanteil in dem Gasstrom möglichst hoch einzustellen. Es können andere gasförmige Komponenten, wie Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan oder n-Butan, oder Kohlenmonoxid, vorhanden sein. Die Reaktionsbedingungen (Temperatur,  
15 Druck, GHSV, MSA-Eingangskonzentration) sowie der Katalysator werden so gewählt, daß die GBL-Ausbeute maximal wird, während die Bildung von BSA oder Überhydrierprodukten in untergeordnetem Maß eintritt. Es werden dabei GBL-Ausbeuten von mindestens etwa 30 % angestrebt. Bevorzugt sind GBL-Ausbeuten von mindestens etwa 50 %, insbesondere mindestens etwa 70 %. Zu hohe Temperaturen begünstigen die  
20 Bildung von unerwünschten Nebenprodukten.

Die Konzentration der Edukts liegt zwischen 0,1 und 5 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 3 Vol.-%. Bei wesentlich höheren Konzentrationen kondensiert das Edukt im Reaktor aus und belegt den Katalysator mit einem Flüssigkeitsfilm. Dies ist vor allem bei MSA zu  
25 beobachten. Wesentlich geringere Konzentrationen würden die Raum-Zeit-Ausbeute verringern und das Verfahren unnötig verteuern. Die GHSV (Gas Hourly Space Velocity = Volumenstrom des Reaktionsgases bei Normbedingungen bezogen auf das Katalysatorschüttvolumen) wird so eingestellt, daß die Edukte und das BSA vollständig umgesetzt werden, vorzugsweise auf Werte von 100 bis  $10.000\text{ h}^{-1}$ . Der Druck liegt bei  
30 Werten von 0,5 bis 100 bar, vorzugsweise von 1 bis 50 bar, insbesondere  $< 20$  bar. Höhere Drücke erleichtern zwar die Umsetzung der Edukte, verteuern jedoch auch die Kosten des Verfahrens. Als Reaktor eignen sich Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren, in denen der Katalysator als feste Schüttung angeordnet ist, und Wirbelschichtreaktoren.

35 In der zweiten Reaktionszone wird eine Temperatur eingestellt, die unterhalb derjenigen in der vorherigen Hydrierstufe liegt. Vorzugsweise wird die zweite Hydrierung bei Temperaturen  $\leq 280^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 150 bis  $240^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt. Zu hohe Temperaturen



führen zur Bildung von Nebenprodukten durch Überhydrierung und somit zu Ausbeuteminderung. Generell wird so vorgegangen, daß das Reaktorabgas der ersten Reaktionszone anschließend in die zweite Reaktionszone geleitet wird, vorzugsweise ohne weitere Aufarbeitung. Da die Temperatur der zweiten Stufe niedriger als die der ersten ist, sollte das Reaktionsgas auf die Temperatur der zweiten Stufe abgekühlt werden. Als Reaktor für die zweite Stufe eignen sich ebenfalls Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Wirbelschichtreaktoren. Die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, GHSV) sowie der Katalysator in der zweiten Reaktionszone werden so ausgewählt, daß sich GBL entsprechend dem gewünschten Selektivitätsverhältnis zu gegebenenfalls substituiertem THF umsetzt. Zu tiefe Temperaturen führen zu einem unnötigen Verlust an Raum-Zeit-Ausbeute des Katalysators. Für die GHSV sowie für den Druck gelten die gleichen Bereiche wie im Fall der ersten Reaktionszone. Die Zusammensetzung des Reaktionsgases bei Eintritt in die zweite Stufe ist von den Bedingungen in der ersten Stufe abhängig. Entsprechend liegt die GBL-Konzentration zwischen vorzugsweise 0,2 und 2,0 Vol.-%. Das Produktgemisch kann nach den dem Fachmann bekannten Verfahren getrennt werden; der überschüssige Wasserstoff kann in Kreisgasfahrweise erneut zur Hydrierung eingesetzt werden.

Gemäß einer Variante der Erfindung sind für beide Reaktionszonen in einem Reaktor angebracht. Geeignet ist ein Rohrreaktor, ein Rohrbündelreaktor oder eine Kombination aus diesen. Zur Einstellung der bevorzugten Temperaturen in den beiden Reaktionszonen können ein oder mehrere Heizkreisläufe verwendet werden. Die hydrierende Umsetzung von MSA, Maleinsäure oder ihrer Ester zu GBL und THF ist mit einer großen Wärmeabfuhr verbunden. Hierbei ist die Reaktionsenthalpie der Reaktion zu GBL höher als die der Hydrierung von GBL zu THF. In einem nicht isotherm betriebenen Reaktor wird daher die Temperatur im vorderen Teil des Reaktors höher als im hinteren sein. Es ist daher besonders bevorzugt, durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen ein Temperaturprofil entlang der Reaktorlängsachse zu erzeugen, so daß sich die bevorzugten Temperaturen der beiden Reaktionszonen im Reaktor einstellen. Die Form des Temperaturprofils hängt von dem Fachmann bekannten Parametern, beispielsweise der auf das Volumen bezogenen Katalysatoraktivität, von den Reaktionsbedingungen (Druck, GHSV und Eingangskonzentration der Edukte) sowie von der Geometrie und Thermostatisierung des Reaktors ab.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt (GBL + THF)-Ausbeuten, die bei  $\geq 98\%$  liegen. Das Verhältnis GBL/THF läßt sich in Bereichen von ca. 90 : 10 bis 0 : 100 variieren.

**Beispiel**

In der ersten Reaktionszone wurden 100 ml eines Katalysators der Zusammensetzung 70 Gew.-% CuO, 25 Gew.-% ZnO und 5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 100 ml Glasringen der gleichen Größe gemischt und in einen Rohrreaktor gefüllt. Der Reaktor war temperiert und wurde von oben nach unten mit dem Reaktionsgas durchströmt. MSA wurde als Schmelze in einen bei 200°C betriebenen Verdampfer gepumpt, wo es in einem Wasserstoffstrom verdampft wurde. Das MSA-Wasserstoff-Gasgemisch mit einer MSA-Konzentration von 1,0 Vol.-% wurde dann durch den Reaktor geleitet. Um das Gas auf die Reaktionstemperatur vorzuheizen, wurde oberhalb der Katalysatorschüttung eine Schüttung aus 100 ml Glasringen eingefüllt.

Vor dem Einspeisen des MSA-Wasserstoffgemisches wurde der Katalysator einer Wasserstoffvorbehandlung unterzogen. Dazu wurde zunächst der Reaktor mit 200 NI/h Stickstoff bei Atmosphärendruck gespült und gleichzeitig innerhalb einer Stunde auf eine Temperatur in der Katalysatorschüttung von 180°C aufgeheizt. Danach wurde der Stickstoffvolumenstrom auf 950 NI/h erhöht und zusätzlich 50 NI/h Wasserstoff eingespeist. Dabei wurde eine leichte Temperaturerhöhung in der Katalysatorschüttung auf etwa 250°C beobachtet. Nachdem die Temperatur in der gesamten Katalysatorschüttung auf 190°C abgekühlt war, wurde der Stickstoffvolumenstrom allmählich auf 500 NI/h erniedrigt und der Wasserstoffstrom auf 500 NI/h erhöht. Schließlich wurde der Stickstoffvolumenstrom abgeschaltet und der Wasserstoffstrom auf 600 NI/h angehoben.

Die Reaktion wurde bei 5 bar Druck und 240°C durchgeführt. Die GHSV betrug 3000h<sup>-1</sup>.

Bei vollständigem MSA-Umsatz wurde BSA im Reaktorabgas nicht nachgewiesen. Die Selektivitäten zu GBL und THF betrugen 88 bzw. 10%. Überhydrierprodukte (hauptsächlich Butanol und Butan) wurden mit 2% Selektivität gebildet.

Die Reaktionsabgase wurden dann in die zweite Reaktionszone geleitet. Diese wurde hergestellt, indem 100 ml eines Katalysators der Zusammensetzung 40 Gew.-% CuO, 40 Gew.-% ZnO und 20 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 100 ml Glasringen der gleichen Größe gemischt und in einen Rohrreaktor gefüllt wurden. Vor Durchführung der Reaktion wurde der Katalysator nach der oben beschriebenen Wasserstoffvorbehandlung formiert. Die Reaktionsabgase wurden zur Temperatureinstellung vor dem Einspeisen in die zweite Reaktionszone in einem bei 150°C betriebenen Verdampfer mit einem Wasserstoffstrom gemischt. Das GBL-THF-Wasserstoff-Gasgemisch mit einer Zusammensetzung von 1,0

Vol.-% GBL und 0,1 Vol.-% THF wurde dann durch den Reaktor geleitet. Die Reaktion erfolgte bei 190°C und 5 bar. Die GHSV betrug 3000 h<sup>-1</sup>.

5 Sämtliches im Reaktionsabgas befindliches GBL wurde vollständig umgesetzt. Die Ausbeute an THF bezogen auf das eingesetzte GBL betrug > 99%. Es wurde keine Nebenproduktbildung beobachtet.

Durch Erniedrigung der Temperatur kann der GBL-Umsatz herabgesetzt werden, wodurch das Reaktionsgas mehr GBL und weniger THF beinhaltet. Im Extremfall kann die  
10 Temperatur so weit gesenkt werden, daß keine Umsetzung des GBL erfolgt.

15

20

25

30

35

### Patentansprüche

1. Verfahren der Gasphasenhydrierung von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten  
5 zu gegebenenfalls substituiertem  $\gamma$ -Butyrolacton und/oder Tetrahydrofuran an einem Katalysator auf Cu-Oxid-Basis, umfassend eine erste Reaktionszone, in der die C<sub>4</sub>-Dicarbonsäure und/oder deren Derivate zu einem gegebenenfalls substituiertes  $\gamma$ -Butyrolacton als Hauptprodukt enthaltenden Gemisch umgesetzt wird, und eine sich daran anschließende zweite Reaktionszone, in der das im Gemisch aus der ersten  
10 Hydrierstufe befindliche gegebenenfalls substituierte  $\gamma$ -Butyrolacton bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Temperatur in der ersten Hydrierstufe, zu gegebenenfalls substituiertem Tetrahydrofuran umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 5 bis 100  
15 Gew.-% Cu-Oxid und 0 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Metalle oder deren Verbindungen, vorzugsweise deren Oxid, aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppe IIIA bis VIIIA sowie der Gruppe IA und IIA als aktive Masse aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in der  
20 ersten Zone bei Temperaturen von  $\geq 200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 230 bis  $300^{\circ}\text{C}$ , und die Reaktion der zweiten Zone bei Temperaturen von  $\leq 280^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 150 bis  $240^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in den  
25 beiden Reaktionszonen verwendeten Katalysatoren die gleiche Zusammensetzung aufweisen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in den  
30 beiden Reaktionszonen verwendeten Katalysatoren unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der in der  
ersten Reaktionszone verwendete Katalysator von 5 bis 100 Gew.-% CuO, 0 bis 80  
35 Gew.-% ZnO und 0 bis 95 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, insbesondere 20 bis 80 Gew.-% CuO, 10 bis 40 Gew.-% ZnO und 5 bis 60 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der in der zweiten Reaktionszone verwendete Katalysator von 5 bis 80 Gew.-% CuO, 0 bis 80 Gew.-% ZnO und 0 bis 60

Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , insbesondere 20 bis 60 Gew.-%  $\text{CuO}$ , 0 bis 60 Gew.-%  $\text{ZnO}$  und 10 bis 50 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß für beide Reaktionszonen ein nicht isotherm betriebener Reaktor verwendet wird, der so eingestellt wird, daß die Temperatur in der ersten Reaktionszone höher ist als in der zweiten Reaktionszone.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die in beiden Reaktionszonen eingestellte Druck unabhängig voneinander bei Werten von 0,5 bis 100 bar, vorzugsweise 1 bis 50 bar, insbesondere < 20 bar, liegt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Maleinsäureanhydrid als Edukt eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Maleinsäureanhydrid-Konzentration in der ersten Reaktionsstufe bei Werten von 0,1 bis 5 Vol.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Vol.-%, liegt.
- 20 11. Hydrierverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und zweite Reaktion unabhängig voneinander in einem Rohrreaktor, einem Rohrbündelreaktor oder einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden.

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/14393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D307/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                        | Relevant to claim No. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | US 5 072 009 A (BUDGE JOHN R ET AL)<br>10 December 1991 (1991-12-10)<br>cited in the application<br>claims 1-9; examples 1-3<br>---                       | 1-11                  |
| A          | WO 99 35136 A (EURODIOL S A ;BERTOLA ALDO<br>(IT)) 15 July 1999 (1999-07-15)<br>cited in the application<br>page 1, line 1 -page 1, line 7; claims<br>--- | 1-11                  |
| A          | US 5 149 836 A (DE THOMAS WALDO ET AL)<br>22 September 1992 (1992-09-22)<br>column 7, line 28 -column 9, line 3;<br>claims 1-4<br>-----                   | 1-11                  |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2002

Date of mailing of the international search report

23/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmid, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Additional Application No  
PCT/EP 01/14393

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5072009                                | A | 10-12-1991          | US 4965378 A               | 23-10-1990          |
|                                           |   |                     | AT 82572 T                 | 15-12-1992          |
|                                           |   |                     | CA 1327812 A1              | 15-03-1994          |
|                                           |   |                     | CN 1034541 A ,B            | 09-08-1989          |
|                                           |   |                     | DE 3876083 D1              | 24-12-1992          |
|                                           |   |                     | DE 3876083 T2              | 25-03-1993          |
|                                           |   |                     | EP 0322140 A1              | 28-06-1989          |
|                                           |   |                     | ES 2052748 T3              | 16-07-1994          |
|                                           |   |                     | JP 1865909 C               | 26-08-1994          |
|                                           |   |                     | JP 2000786 A               | 05-01-1990          |
|                                           |   |                     | JP 5075749 B               | 21-10-1993          |
| WO 9935136                                | A | 15-07-1999          | BE 1011699 A6              | 07-12-1999          |
|                                           |   |                     | AU 741416 B2               | 29-11-2001          |
|                                           |   |                     | AU 2615499 A               | 26-07-1999          |
|                                           |   |                     | BR 9904795 A               | 16-05-2000          |
|                                           |   |                     | CN 1255920 T               | 07-06-2000          |
|                                           |   |                     | WO 9935136 A1              | 15-07-1999          |
|                                           |   |                     | EP 0977746 A1              | 09-02-2000          |
|                                           |   |                     | JP 2001515519 T            | 18-09-2001          |
|                                           |   |                     | US 6288245 B1              | 11-09-2001          |
| US 5149836                                | A | 22-09-1992          | WO 9302068 A1              | 04-02-1993          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/14393

| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>IPK 7 C07D307/08                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                   |                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                   |                                                                   |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 7 C07D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                   |                                                                   |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                   |                                                                   |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>WPI Data, PAJ, EPO-Internal                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                   |                                                                   |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                   |                                                                   |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                | Betr. Anspruch Nr.                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | US 5 072 009 A (BUDGE JOHN R ET AL)<br>10. Dezember 1991 (1991-12-10)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche 1-9; Beispiele 1-3<br>---                          | 1-11                                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | WO 99 35136 A (EURODIOL S A ;BERTOLA ALDO (IT)) 15. Juli 1999 (1999-07-15)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 1, Zeile 1 -Seite 1, Zeile 7;<br>Ansprüche<br>--- | 1-11                                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | US 5 149 836 A (DE THOMAS WALDO ET AL)<br>22. September 1992 (1992-09-22)<br>Spalte 7, Zeile 28 -Spalte 9, Zeile 3;<br>Ansprüche 1-4<br>-----                     | 1-11                                                              |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                   |                                                                   |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                                                   |                                                                   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>15. April 2002                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts<br>23/04/2002 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                   | Bevollmächtigter Bediensteter<br>Schmid, A                        |



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP 01/14393

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5072009                                         | A | 10-12-1991                    | US 4965378 A                      | 23-10-1990                    |
|                                                    |   |                               | AT 82572 T                        | 15-12-1992                    |
|                                                    |   |                               | CA 1327812 A1                     | 15-03-1994                    |
|                                                    |   |                               | CN 1034541 A ,B                   | 09-08-1989                    |
|                                                    |   |                               | DE 3876083 D1                     | 24-12-1992                    |
|                                                    |   |                               | DE 3876083 T2                     | 25-03-1993                    |
|                                                    |   |                               | EP 0322140 A1                     | 28-06-1989                    |
|                                                    |   |                               | ES 2052748 T3                     | 16-07-1994                    |
|                                                    |   |                               | JP 1865909 C                      | 26-08-1994                    |
|                                                    |   |                               | JP 2000786 A                      | 05-01-1990                    |
|                                                    |   |                               | JP 5075749 B                      | 21-10-1993                    |
| WO 9935136                                         | A | 15-07-1999                    | BE 1011699 A6                     | 07-12-1999                    |
|                                                    |   |                               | AU 741416 B2                      | 29-11-2001                    |
|                                                    |   |                               | AU 2615499 A                      | 26-07-1999                    |
|                                                    |   |                               | BR 9904795 A                      | 16-05-2000                    |
|                                                    |   |                               | CN 1255920 T                      | 07-06-2000                    |
|                                                    |   |                               | WO 9935136 A1                     | 15-07-1999                    |
|                                                    |   |                               | EP 0977746 A1                     | 09-02-2000                    |
|                                                    |   |                               | JP 2001515519 T                   | 18-09-2001                    |
|                                                    |   |                               | US 6288245 B1                     | 11-09-2001                    |
| US 5149836                                         | A | 22-09-1992                    | WO 9302068 A1                     | 04-02-1993                    |